


## Surface processing method and surface processing device for silicone substrates

Patent Number: ☐ [EP0731498](#), [A3](#), [B1](#)  
Publication date: 1996-09-11  
Inventor(s): MIYAZAKI KUNIHIRO (JP); FUKUZAWA YUJI (JP)  
Applicant(s): TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO (JP)  
Requested Patent: ☐ [JP8250460](#)  
Application Number: EP19960103661 19960308  
Priority Number (s): JP19950050976 19950310  
IPC Classification: H01L21/306  
EC Classification: [H01L21/306N4](#)  
Equivalents: CN1076121B, CN1137687, DE69605956D, DE69605956T, ☐ [US5868855](#)  
Cited patent(s): [DE4412896](#); [EP0497247](#); [JP3218015](#); [JP4103124](#); [JP5243195](#); [JP4144131](#); [JP4113620](#); [JP8045886](#)

### Abstract

A silicon wafer (12) is set in a processing bath (11) and an HF water solution and ozone water are respectively supplied from an HF line (13) and ozone water line (14) into the processing bath via an HF valve (19) and ozone water valve (20) to create a mixture. The mixture contains an HF water solution with a concentration of 0.01% to 1% and ozone water with a concentration of 0.1 ppm to 20 ppm, has substantially the same etching rate for silicon and for silicon oxide film and is used at a temperature in the range of 10 to 30 DEG C. The silicon wafer (12) and the silicon oxide film formed on part of the surface of the wafer can be simultaneously cleaned by use of the above mixture. 

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-250460

(43)公開日 平成8年(1996)9月27日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/304	3 4 1		H 0 1 L 21/304	3 4 1 L 3 4 1 M 3 4 1 S
B 0 8 B 3/08		2119-3B	B 0 8 B 3/08	A
C 2 3 F 1/08	1 0 1		C 2 3 F 1/08	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-50976

(22)出願日 平成7年(1995)3月10日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 深澤 雄二

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 宮崎 邦浩

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

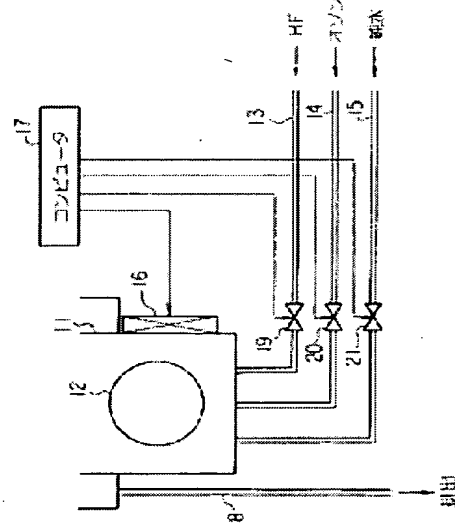
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 半導体基板の表面処理液、この処理液を用いた表面処理方法及び表面処理装置

(57)【要約】

【目的】基板表面のラフネスを抑え、液からの金属汚染がなく、パーティクル、金属不純物除去に優れ、常温で処理可能な半導体基板の表面処理液、表面処理方法及び表面処理装置を提供することを目的としている。

【構成】濃度が0.01%から1%のHF水溶液と、濃度が0.1ppmから20ppmのオゾン水とを含む混合液を用いて半導体基板の表面処理を行うことを特徴としている。SC-1液を用いる場合に比して表面を平坦化でき、半導体素子の信頼性を高めることができる。この混合液は、金属汚染の逆吸着がなく、且つCu等の重金属も除去可能である。また、常温処理できるのでクリーンルームの汚染源にならず、洗浄後のオゾン水は容易に分解できるため、廃液処理等が簡単になり環境汚染も低減できる。混合液のHF濃度とオゾン水濃度を調整することにより、半導体基板の表面と酸化膜を同時に洗浄できる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 濃度が 0.01% から 1% の HF 水溶液と、濃度が 0.1ppm から 20ppm のオゾン水を含む混合液からなることを特徴とする半導体基板の表面処理液。

【請求項 2】 前記混合液は、シリコンのエッチングレートと酸化膜のエッチングレートが実質的に等しいことを特徴とする請求項 1 に記載の半導体基板の表面処理液。

【請求項 3】 前記混合液は、半導体基板の表面とこの半導体基板の表面に形成された酸化膜の洗浄に用いることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の半導体基板の表面処理液。

【請求項 4】 HF 水溶液とオゾン水を含む混合液を用いて半導体基板の表面を処理する方法において、前記混合液中の HF 濃度は 0.01% から 1% であり、前記オゾン水の濃度は 0.1ppm から 20ppm であることを特徴とする半導体基板の表面処理方法。

【請求項 5】 前記混合液は、シリコンのエッチングレートと酸化膜のエッチングレートが実質的に等しいことを特徴とする請求項 4 に記載の半導体基板の表面処理方法。

【請求項 6】 前記混合液は、半導体基板の表面の洗浄工程で用いることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の半導体基板の表面処理方法。

【請求項 7】 前記半導体基板の表面の洗浄工程は、半導体基板の表面に酸化膜が形成された状態で行われ、前記半導体基板の表面と前記酸化膜の表面を同時に洗浄することを特徴とする請求項 4 ないし 6 いずれか 1 つの項に記載の半導体基板の表面処理方法。

【請求項 8】 半導体基板を処理槽内に収容する工程と、前記処理槽内に少なくとも HF 水溶液とオゾン水を供給して HF 濃度が 0.01% から 1% で、オゾン水の濃度が 0.1ppm から 20ppm の混合液を生成するとともに、この混合液を用いて前記半導体基板の表面を処理する工程と、前記処理槽内にオゾン水を導入し、前記混合液をオゾン水によって置換する工程と、前記処理槽内に純水を導入し、前記オゾン水を純水によって置換する工程と、前記処理槽から半導体基板を取り出して乾燥する工程とを具備することを特徴とする半導体基板の表面処理方法。

【請求項 9】 前記混合液を用いて前記半導体基板の表面を処理する工程は、前記半導体基板の表面の洗浄工程であり、前記半導体基板の表面とこの半導体基板の表面に形成された酸化膜の表面を同時に洗浄することを特徴とする請求項 8 に記載の半導体基板の表面処理方法。

【請求項 10】 半導体基板が収容される処理槽と、前記処理槽内に濃度が 0.01% から 1% の HF 水溶液を供給する HF 供給手段と、前記処理槽内に濃度が 0.1ppm から 20ppm のオゾン水を供給するオゾン水供

給手段と、前記処理槽内に純水を供給する純水供給手段と、前記 HF 供給手段、前記オゾン水供給手段、及び前記純水供給手段をそれぞれ制御して半導体基板の表面処理を行う制御手段とを具備し、前記制御手段は、前記 HF 供給手段及び前記オゾン水供給手段を制御して前記処理槽内に HF 水溶液とオゾン水を含む混合液を生成して前記半導体基板の表面を処理した後、前記オゾン水供給手段を制御して前記処理槽内の混合液をオゾン水で置換し、連続して前記純水供給手段を制御して前記処理槽内のオゾン水を純水で置換する制御を行うことを特徴とする半導体基板の表面処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、半導体基板の表面処理液、この処理液を用いた表面処理方法及び表面処理装置に関するもので、特にシリコンウェハの洗浄に用いられるものである。

【0002】

【従来の技術】 シリコンウェハの洗浄には、一般に  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$  の体積比で濃度が約 70℃ の SC-1 と呼ばれる洗浄液が用いられている。SC-1 液は、アルカリであるアンモニアを含んでいるため、シリコンをエッチングする性質を有する。このシリコンエッチングによるリフトオフ効果がシリコン表面に付着したパーティクルを除去する一つのメカニズムとされている。ところが、従来の洗浄技術である SC-1 液、この SC-1 液を用いた洗浄方法及び洗浄装置には以下のような問題点が指摘されている。

【0003】 (1) シリコン表面をエッチングすることにより生ずる表面の粗さ (surface roughness) が、ゲート酸化膜の信頼性を低下させる。これについては、例えば Symposium on VLSI Technology, Ohio pp. 45-46, May 1991 M. Miyashita, M. Itano, T. Imaoka, I. Kawabe and T. Ohmi "Dependence of thin oxide films quality on surface micro-roughness" に記載されている。

【0004】 (2) SC-1 液中に Fe, Al, Zn 等が含まれていると、これらの金属不純物がシリコン表面に吸着し、逆汚染を招く。

(3) SC-1 液によるエッチングレートは、シリコンと酸化膜とで異なり、シリコンの方が大きい ( $\text{Si}$  は約 20 オングストローム / 分、 $\text{SiO}_2$  は約 1 オングストローム / 分)。従って、リフトオフ効果によるパーティクル除去は、シリコン表面と酸化膜表面で異なる。このため、シリコン基板に酸化膜が形成された状態で洗浄する際には、シリコン表面の洗浄と酸化膜表面の洗浄は別の工程で、且つ異なる洗浄液を用いて行う必要がある。

(4) 処理温度が70℃～80℃で行われるので、アンモニア等の蒸発によってクリーンルームの汚染源となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のように従来の半導体基板の表面処理液、この処理液を用いた表面処理方法及び表面処理装置は、処理された半導体基板の表面が粗くなり、処理液が金属不純物による逆汚染の要因となる。また、パーティクル除去が半導体基板表面と酸化膜表面で異なるため酸化膜を形成した半導体基板の表面を処理する際には工程が多くなり、且つ高温処理が必要となるという問題があった。

【0006】この発明は上記のような事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、処理された半導体基板の表面を平坦化でき、処理液からの金属不純物による逆汚染の恐れがなく、パーティクル除去を半導体基板表面と酸化膜表面で同じにでき、且つ常温処理が可能な半導体基板の表面処理液、この処理液を用いた表面処理方法及び表面処理装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載したこの発明の半導体基板の表面処理液は、濃度が0.01%から1%のHF水溶液と、濃度が0.1ppmから20ppmのオゾン水を含む混合液からなることを特徴としている。

【0008】請求項2に示すように、前記混合液は、シリコンのエッチングレートと酸化膜のエッチングレートが実質的に等しいことを特徴とする。請求項3に示すように、前記混合液は、半導体基板の表面とこの半導体基板の表面に形成された酸化膜の洗浄に用いることを特徴とする。

【0009】請求項4に記載したこの発明の半導体基板の表面処理方法は、HF水溶液とオゾン水を含む混合液を用いて半導体基板の表面を処理する方法において、前記混合液中のHF濃度は0.01%から1%であり、前記オゾン水の濃度は0.1ppmから20ppmであることを特徴とする。

【0010】請求項5に示すように、前記混合液は、シリコンのエッチングレートと酸化膜のエッチングレートが実質的に等しいことを特徴とする。請求項6に示すように、前記混合液は、半導体基板の表面の洗浄工程で用いることを特徴とする。

【0011】請求項7に示すように、前記半導体基板の表面の洗浄工程は、半導体基板の表面に酸化膜が形成された状態で行われ、前記半導体基板の表面と前記酸化膜の表面を同時に洗浄することを特徴とする。

【0012】請求項8に記載したこの発明の半導体基板の表面処理方法は、半導体基板を処理槽内に収容する工程と、前記処理槽内に少なくともHF水溶液とオゾン水を供給してHF濃度が0.01%から1%で、オゾン水

の濃度が0.1ppmから20ppmの混合液を生成するとともに、この混合液を用いて前記半導体基板の表面を処理する工程と、前記処理槽内にオゾン水を導入し、前記混合液をオゾン水によって置換する工程と、前記処理槽内に純水を導入し、前記オゾン水を純水によって置換する工程と、前記処理槽から半導体基板を取り出して乾燥する工程とを具備することを特徴とする。

【0013】請求項9に示すように、前記混合液を用いて前記半導体基板の表面を処理する工程は、前記半導体基板の表面の洗浄工程であり、前記半導体基板の表面とこの半導体基板の表面に形成された酸化膜の表面を同時に洗浄することを特徴とする。

【0014】請求項10に記載したこの発明の半導体基板の表面処理装置は、半導体基板が収容される処理槽と、前記処理槽内に濃度が0.01%から1%のHF水溶液を供給するHF供給手段と、前記処理槽内に濃度が0.1ppmから20ppmのオゾン水を供給するオゾン水供給手段と、前記HF供給手段、前記オゾン水供給手段、及び前記純水供給手段をそれぞれ制御して半導体基板の表面処理を行う制御手段とを具備し、前記制御手段は、前記HF供給手段及び前記オゾン水供給手段を制御して前記処理槽内にHF水溶液とオゾン水を含む混合液を生成して前記半導体基板の表面を処理した後、前記オゾン水供給手段を制御して前記処理槽内の混合液をオゾン水で置換し、連続して前記純水供給手段を制御して前記処理槽内のオゾン水を純水で置換する制御を行うことを特徴とする。

【0015】

【作用】上記のような表面処理液を用いて半導体基板の表面処理を行えば、SC-1液に比して処理後の半導体基板の表面を平坦化でき、後の工程で形成される半導体素子の信頼性を高めることができる。この混合液は、金属汚染の逆吸着がないばかりか、HF水溶液だけでは除去できないCu等の重金属も除去可能である。更に、常温で処理可能であるのでクリーンルームの汚染源となる恐れがなく、且つ洗浄後のオゾン水はUV照射等によって容易に分解するため、廃液処理等が簡単になり環境汚染を低減できる。混合液のHF濃度とオゾン水濃度を調整し、シリコンのエッチングレートと酸化膜のエッチングレートが実質的に等しくなるようにすれば、半導体基板の表面とこの半導体基板の表面に形成された酸化膜を同時に洗浄できる。

【0016】上記のような表面処理方法によれば、SC-1液を用いた処理方法に比して処理後の半導体基板の表面を平坦化でき、後の工程で形成される半導体素子の信頼性を高めることができる。この処理方法では、金属汚染の逆吸着がないばかりか、HF水溶液だけでは除去できないCu等の重金属も除去可能であり、高い洗浄効果が得られる。更に、常温で処理可能であるのでクリー

ンルーム が汚染される恐れがなく、且つ洗浄後のオゾン水はUV照射等によって容易に分解するため、廃液処理等が簡単になり環境汚染を低減できる。混合液のHF濃度とオゾン水濃度を調整し、シリコンのエッチングレートと酸化膜のエッチングレートが実質的に等しくなるようにすれば、半導体基板の表面とこの半導体基板の表面に形成された酸化膜を同時に洗浄できるので、従来は半導体基板の表面と酸化膜の表面を別の工程で処理し、且つこれらの工程の間に純水等による洗浄工程が必要であったものが、1つの処理工程で実施でき、処理工程を簡単化並びに短縮できる。

【0017】上記のような表面処理装置によれば、SC-1液を用いた処理装置を用いる場合に比して処理後の半導体基板の表面を平坦化でき、後の工程で形成される半導体素子の信頼性を高めることができる。この処理装置を用いることにより、金属汚染の逆吸着を防止できるとともに、HF水溶液だけでは除去できないCu等の重金属も除去可能となり、高い洗浄効果が得られる。更に、常温で処理可能であるのでクリーンルーム が汚染される恐れがなく、且つ洗浄後のオゾン水はUV照射等によって容易に分解するため、廃液処理等が簡単になり廃液処理のための装置も簡単化できる。制御手段の制御により、混合液のHF濃度とオゾン水濃度を自由に調整できるので、シリコンのエッチングレートと酸化膜のエッチングレートが実質的に等しくなるように制御することにより、半導体基板の表面とこの半導体基板の表面に形成された酸化膜を同時に洗浄できるので、従来は半導体基板の表面と酸化膜の表面を別の工程で処理し、且つこれらの工程の間に純水による洗浄工程が必要であったものが1つの処理工程で実施でき、制御を簡単化できる。

【0018】

【実施例】以下、この発明の一実施例について図面を参照して説明する。図1は、半導体基板の表面処理液、この処理液を用いた表面処理方法及び表面処理装置について説明するためのもので、この発明が適用される半導体基板の表面処理装置の概略構成を示している。図1において、11は処理槽、12はウェハ（半導体基板）、13はHF供給ライン、14はオゾン水供給ライン、15は純水供給ライン、16は超音波振動板、17はコンピュータ、18は排出ライン、19はHFバルブ、20はオゾン水バルブ、21は純水バルブである。

【0019】ウェハ12を収容した処理槽11には、この処理槽11内にHF水溶液を供給するHF供給ライン13、オゾン水を供給するオゾン水供給ライン14、純水を供給する純水供給ライン15が接続されている。これらの供給ライン13、14、15にはそれぞれ、HFバルブ19、オゾン水バルブ20及び純水バルブ21が設けられている。各バルブ19、20、21は、コンピュータ17によって開閉が制御され、各薬液が処理槽11内に選択的に供給されるようになっている。そして、

処理槽11に供給された各薬液は、オーバーフローによって排出ライン18から排出される。

【0020】また、上記処理槽11には、薬液を超音波振動させるための超音波振動板16が設けられており、各薬液の供給と同様にコンピュータ17によって照射タイミングをコントロールできるようになっている。

【0021】なお、オゾン水は、オゾンガスを純水にメンブレンフィルムを通して溶解することによって生成される。次に、上記表面処理装置による半導体基板の表面処理方法について説明する。

【0022】処理槽11内にウェハ12を収容した後、まずHF供給ライン13のバルブ19とオゾン水供給ライン14のバルブ20を開けることによって処理槽11内にHF水溶液とオゾン水を供給し、混合液を生成する。この際、例えば2ppmの濃度のオゾン水を約20リットル/分、約40%の濃度のHF水溶液を約100cc/分の流量で処理槽11に供給する。処理槽11にHF水溶液とオゾン水の混合液が満たされた時点で、各バルブ19、20を閉じ、約3分間維持する（洗浄時間）。この後、オゾン水バルブ20を開け、処理槽11内のHF水溶液とオゾン水の混合液をオゾン水によって置換する。約10分間のオゾン水のオーバーフローによって、処理槽11内はオゾン水となる。この後、連続してオゾン水バルブ20を閉じ、純水バルブ21を開けて処理槽11内に純水を供給し、オゾン水と純水を置換する。この後、ウェハ12を取り出して乾燥することによって洗浄工程が終了する。

【0023】図2は、この発明による表面処理液におけるシリコンと酸化膜（熱酸化膜）のエッチングレートを示している。混合前のオゾン水濃度が約2ppmの時、シリコンと熱酸化膜のエッチングレートはHF濃度によって調整できる。よって、SC-1液と異なり、例えばHF=0.2%とすることによりシリコンと熱酸化膜のエッチング量をほぼ同じにすることが可能である。また、この時のシリコン表面のラフネスは約0.081nmとなり、HF水溶液処理の0.091nmとほぼ同様であり、SC-1液洗浄による約0.03nmに比べて極めて平坦な表面が得られた。更に、HF水溶液とオゾン水の混合液は、液からの金属汚染の逆吸着がないばかりが、HF水溶液だけでは除去できないCu等の重金属も除去可能である。常温で処理が可能であり、且つ洗浄後のオゾン水はUV照射等によって容易に分解するため、廃液処理等が簡単になり環境汚染を低減できるという効果も得られる。オゾン水あるいは純水オーバーフロー中に超音波を照射することによって、パーティクルの除去効果を更に高めることができる。

【0024】上述した説明では、HF水溶液とオゾン水の混合液を用いる場合を例に取って説明したが、HF水溶液に代えてバッファード弗酸、例えば弗酸に弗酸アンモニウム等が含まれた水溶液を用いても良い。この場合

には、混合液中に弗酸アンモニウムが含まれることになるが、他の物質が多少含まれていてもほぼ同様な作用効果が得られる。また、バッチ式洗浄について説明したが、枚葉式洗浄に適用しても同様な効果が得られるのは勿論である。

【0025】なお、本発明者等の実験によれば、上記混合液のHF濃度は0.01%から1%の範囲内、オゾン水の濃度は0.1ppmから20ppmの範囲内であれば充分高い洗浄効果が得られるが、これらの薬液の濃度を調整することにより、洗浄工程以外の他の工程にも適用可能である。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、処理された半導体基板の表面を平坦化でき、処理液からの金属不純物による逆汚染の恐れがなく、パーティクル除去を半導体基板表面と酸化膜表面で同じにでき、且つ常温処理可能な半導体基板の表面処理液、この処

理液を用いた表面処理方法及び表面処理装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

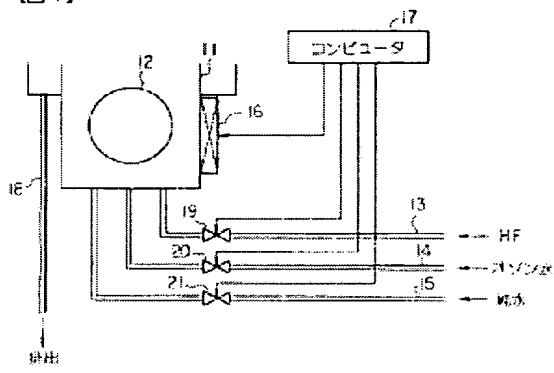
【図1】この発明の一実施例に係る半導体基板の表面処理液、この処理液を用いた表面処理方法及び表面処理装置について説明するためのもので、この発明が適用される半導体基板の表面処理装置の概略構成を示す図。

【図2】HF水溶液とオゾン水との混合液におけるHF濃度に対するシリコンと酸化膜のエッチングレートの関係について説明するための図。

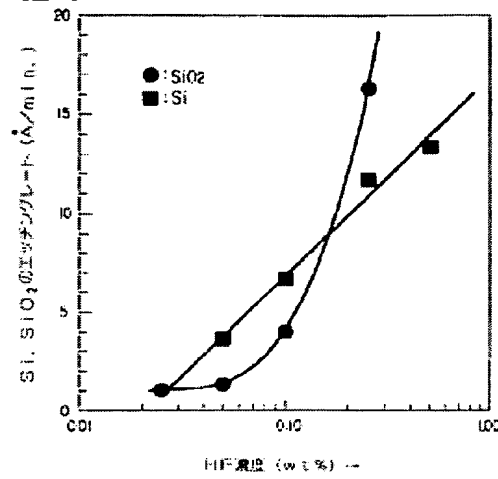
【符号の説明】

11…処理槽、12…ウェハ（半導体基板）、13…HF供給ライン、14…オゾン水供給ライン、15…純水供給ライン、16…超音波振動板、17…コンピュータ、18…排出ライン、19…HFバルブ、20…オゾン水バルブ、21…純水バルブ。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6  
C23F 1/24  
C23G 1/12  
3/00  
H01L 21/308  
// C09K 13/08

識別記号 庁内整理番号

F I  
C23F 1/24  
C23G 1/12  
3/00  
H01L 21/308  
C09K 13/08

技術表示箇所

Z  
G